



保 先 部 主 監  
ドイツ国1971年12月30日 P21855889

(2006年)

## 特 許 願 (2)

昭和47年12月30日

特許庁長官殿

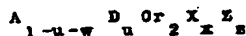
1. 発明の名称 磁性結晶半導体材料
2. 発明者  
住 所 ドイツ国ミュンヘン90、  
ゲルプエルシュトラッセ120  
氏 名 ワルター、ルークシヤイダー  
(ほか1名)
3. 特許出願人  
住 所 ドイツ国ベルリン及ミュンヘン(寄地なし)  
名 称 シーメンス、アクチエンゲゼルシャフト  
代表者 アレキサンダー、ザウツァル  
同 ルードルフ、ザイベルト  
住 所 ドイツ国  
4. 代理人 〒112  
住 所 東京都文京区大塚4-16-12  
氏 名 (6118) 富 村

## 明 細 書

1. 発明の名称 磁性結晶半導体材料

2. 特許請求の範囲

組成が



で表わされ、指数  $w$  は 0 と 0.4 の間にあり、  
 $u$  は 0 と 0.1 の間にあり、 $x$  と  $s$  は  $x+s=4$  で  $s$  は 0 以上 1 以下であり、元素  $A$  は  $Eu^{(IV)}$ 、  
 $Br$ 、 $Ba$ 、 $Pb$  中の少なくとも 1 つであり、 $D$  は  $Ga$ 、 $Ag$ 、 $Au$ 、 $Li$ 、 $K$ 、 $Na$ 、 $Ti$ 、 $Od$ 、  
 $Hg$ 、 $Sn$ 、 $Pb$  中の少なくとも 1 つ或いは  $Lu$  と  $Y$  と  $Sc$  を含む希土類元素中の少なくとも 1 つ或いは  $V$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $B$ 、 $Al$ 、  
 $Ga$ 、 $In$ 、 $Tl$  中の少なくとも 1 つであり、 $z$  は  $Os$ 、 $Br$ 、 $I$  中の少なくとも 1 つ、 $x$  は  $S$ 、  
( $Se$ 、 $Te$  中の少なくとも 1 つであることを特徴とする磁性結晶半導体材料。

3. 発明の詳細な説明

この発明はキュリー温度が少なくとも室温以上である磁性結晶半導体材料を対象とする。

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

- ① 特開昭 48-73798  
④ 公開日 昭48.(1973)10.4  
② 特願昭 48-4018  
② 出願日 昭47.(1972)12.26  
審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

4377 47

42 B0

磁性半導体材料は半導体に特有の電気伝導性の外強磁性体或いはフェリ磁性体の特性を示すものである。この強磁性の主な特徴はキュリー温度と呼ばれる転移点があることである。強磁性体あるいはフェリ磁性体はそのキュリー温度以下の温度では自然的の磁気配列換言すれば集団的のスピンの配列を示す。キュリー温度以上の温度ではこのような強磁性を示さない。

強磁性あるいはフェリ磁性半導体の詳細は Helv. Phys. Acta. 43 巻 (1970), 9-16 頁、Phys. stat. solidi(a), 5 巻 (1971), 349-357 頁、Zeitschrift f. angew. Phys. 32 巻 (1971), 80-83 頁によつて知ることができる。

キュリー温度が室温より高い強磁性あるいはフェリ磁性金属は多数知られている。又いくつかの磁性半導体も知られているがそれらのキュリー温度は室温以下である。それらの代表的なものはクロム・スルフォ・カルコゲ

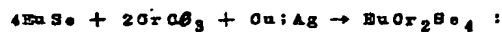
ン・スピネル、クロム・セレン・カルコゲン・スピネルおよびクロム・ハロ・カルコゲン・スピネルである。多大の努力にも拘らず今まで半導体特性を示しキュリー温度が室温以上である強磁性あるいはフェリ磁性材料を見出すことはできなかった。

強磁性あるいはフェリ磁性材料を電子部品に使用することには大きな関心が持たれているが、キュリー温度が室温以下であればその材料の使用は著しく限定される。この発明の目的はキュリー温度が室温以上特に電子部分の使用温度以上である磁性半導体材料を見出すことにある。キュリー温度が予定された値をもつ磁性半導体材料は特に興味がある。

この目的はこの発明によれば組成が

$A_{1-u-w} D_u O_r \frac{x}{2} E_s$   
で表わされる磁性半導体材料によつて達成される。ここで指数  $w$  は 0 と 0.4 の間、 $u$  は 0 と 0.1 の間 (0.01 以上であるのが有利)、 $x$  と  $s$  は  $x+s=4$  で  $s$  は 0 以上 1 以下であ

でに対応するドーピングで銅あるいは銀をドーピングしたユーロピウム・セレン化クロムのキュリー温度は  $300^{\circ}\text{K}$  と  $350^{\circ}\text{K}$  の間にあることが認められた。この材料は硫化銅あるいは塩化銅を銅の輸送物質としてドーピングを行なうことができるほか次の反応式で表わされる反応によつて容易に作ることもできるため有利である。



$\text{OulAg} + 3\text{EuO}_3$  無ドーピング材料の製作は雑誌 *Zeitschrift f. angew. Phys.* 3 2 巻, 80 ~ 83 頁特に 81 頁に詳細に記載されている。ドーピング物質は純元素としてセレン化ユーロピウムおよび塩化クロムと共に石英アンブルに入れて封じる。

この発明は次の考察に基づくものである。カドミウム・クロム・スルフォ・カルコゲン・スピネル、カドミウム・クロム・セレン・カルコゲン・スピネルおよびカドミウム・クロム・ハロ・カルコゲン・スピネルではキュリー

特開 昭48-73798(公)

り、元素  $A$  は  $\text{Ba}^{(++)}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$  の中の少なくとも 1 つ、 $D$  は  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{O}_d$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$  の中の少なくとも 1 つ或いは  $\text{Lu}$ ,  $\text{Y}$  および  $\text{Bo}$  を含む希土類元素の少なくとも 1 つ或いは  $\text{V}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$  の中の少なくとも 1 つ、 $s$  は  $\text{O}_3$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  の中の少なくとも 1 つ、 $x$  は  $\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$  の中の少なくとも 1 つである。この発明による結晶材料は六方晶系である。この発明の展開においては  $x_s$  を  $s_x$ ,  $s_{ox}$  とし指数は  $x'+x''+s=4$  であり  $x'$  と  $x''$  は 0 より大きく、4 より小さくする。

この発明による磁性半導体材料の有利な実例はユーロピウムが二価の形で存在するユーロピウム・セレン化クロムに銅あるいは銀をドーピングしたものである。この場合ユーロピウムは化学量論的組成 ( $w=0$ ) より少なく 40% ( $w=0.4$ ) までとすることができ、置換で表わして  $u$  の値が約 0.01 から 0.1 ま

で温度の値が二価のカドミウムを銅で置換することにより上昇し  $450^{\circ}\text{K}$  まで上げることができることは公知である。しかしこのようにドーピングされた材料は最初のカドミウムを含む材料が半導体であるにも拘らず半導体特性を示さない。このことからキュリー温度を上昇させるドーピングにより上記のようなカルコゲン化合物は常にその半導体特性を失うものと推定される。それにも拘らず上記の  $A$  を用いて一般式  $AOr_2$  - カルコゲン化合物で表わされる材料は六方晶系に結晶し、ドーピングあるいは置換によりその半導体特性を失うことなくキュリー温度を高めることができることが認められた。

この発明に導いた上記の結果は六方晶系が一般の欠陥構造であつて特定のドーピング物質あるいは置換物質を格子欠陥として認めこむことができることに基づく。キュリー温度の上昇はこの発明に導いた知識によれば種々の効果例えば陽イオン点あるいは陰イオン点に電

素としては V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb が有利である。

この発明の展開によればドーピングあるいは置換によつて上昇したキャリア濃度をそれより低い値に低下させることができる。上記のようなドーピングあるいは置換によつてキャリア濃度が著しく上昇し、更に適切なキャリア濃度に戻すことは困難である場合には一度高い値に上昇したキャリア濃度をより低い値に低下させる方法が望まれる。有機半導体材料によつて例えば電子部品を作りこの部品の動作中材料のキャリア濃度以上の濃度に制御しようとする場合にはキャリア濃度が所定の値例えば室温より多少高い値をもつことが必要である。この発明の展開によれば陽イオンあるいは陰イオンの置換により結晶の単位格子容積を変化させそれによつて直接的あるいは間接的の相互作用を変化させることによつてキャリア濃度の低下が達成される。技術的の実施手段としては二価の元素置換と

気のあるいは酸化的格子欠陥が認められ、間接的の荷電体間交換作用が生ずることによる。この効果は実際上はこの発明により適当な三価の陽イオン或いは一価の陰イオンをドーピング剤として作用する電気的の格子欠陥を作ることによつて得られる。陽イオンとしては B, Al, Ga, In, Tl が適し、陰イオンとして Cl, Br, I が適している。同様な効果が得られる別の手段はアクセプタとして作用する電気的格子欠陥を作るため適当な一価の陽イオンをドーピングすることである。これには Cu, Ag, Au, Li, K, Na が適している。第3の手段としてイットリウムとスカンジウムを含む希土類元素あるいはその他の遷移元素の三価のイオンをドーピングし或いはそれで置換しても同じ効果が得られる。これには La および Yb 族の二価の元素が有利である。この第3の手段により基体材料内に電気的あるいは中性の格子欠陥と電気的あるいは中性の酸化的置換体が認められる。遷移元

セレンおよびテルルの混合物を使用する。これらはこの発明による材料組成の陽イオンを置換し単位格子容積を変化させる。イオンとセレンの混合物が特に有効である。

(6118) 代理人 神尾士 高村 紳

#### 5. 添付書類の目録

(1) 願 書 関 本	1通
(2) 明 細 書	1通
(3) 委 任 状 及 訳 文	各1通
(4) 優先権証明書及訳文	各1通

#### 6. 前記以外の発明者

住 所 ドイツ国シュタルンベルク、  
ボツセンホーフエナージシュトラッセ 38  
氏 名 ハンス、ビンダ

# PATENT SPECIFICATION

(11) 1388707

1388707  
I

- (21) Application No. 53153/72 (22) Filed 17 Nov. 1972  
(31) Convention Application No. 2165588 (32) Filed 30 Dec. 1971 in  
(33) Germany (DT)  
(44) Complete Specification published 26 March 1975  
(51) INT CL<sup>3</sup> C01B 19/00  
(52) Index at acceptance

C1A D46 DX G10 G12 G12D46 G12DX G42 G46 G51



## (54) IMPROVEMENTS IN OR RELATING TO MAGNETIC SEMICONDUCTOR MATERIALS

(71) We, SIEMENS AKTIENGESSELLSCHAFT, of Berlin and Munich, Germany, a German Company, do hereby declare the invention for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

The present invention relates to crystalline magnetic semiconductor materials having a Curie temperature at least exceeding normal room temperature.

The term "magnetic semiconductor material" designates substances which, in addition to the electrical conductivity typical of a semiconductor, are also endowed with properties inherent in ferro-magnetic or ferri-magnetic materials. An essential feature of these magnetic properties is the existence of a Curie temperature. When the material is at temperatures below this Curie temperature, a ferro-magnetic or ferri-magnetic material will have a spontaneous magnetic orientation or, in other words, a collective spin orientation. At temperatures above the Curie temperature, however, the material ceases to display these magnetic properties which it shows at temperatures below the Curie temperature.

Details of ferro-magnetic and ferri-magnetic semiconductors are given in prior publications, notably in *Helv. Phys. Acta.*, Vol. 43 pp. 9—16 (1970); *Phys. stat. Solidi (a)*, Vol. 5, pp. 349—357 (1971); and *Zeitschrift f. angew. Phys.*, Vol. 32, pp. 80—83 (1971).

A substantial number of metals are known which have ferro-magnetic or ferri-magnetic properties, with Curie temperatures exceeding normal room temperature. A substantial number of magnetic semiconductor materials are also known. However, the Curie temperatures of the latter are below room temperature. Typical representatives of this group are chromium-sulpho-, chromium-seleno- and chromium-halogeno-chalcogeno magnetic spinels. However, in spite of intensive research no ferro-magnetic or ferri-magnetic materials

have hitherto been found having both semiconductor properties and Curie temperatures exceeding normal room temperature.

The use of ferro-magnetic or ferri-magnetic semiconductor materials in electronic components is of great practical interest. However, if the Curie temperature is below room temperature, the applicability of these materials is greatly restricted. It is therefore an object of the present invention to provide a magnetic semiconductor material having a Curie temperature above normal room temperature, and in particular having a Curie temperature exceeding the temperatures normally prevailing in electronic apparatus. Of particular interest, are magnetic semiconductor materials having a predetermined Curie temperature.

According to the invention, there is provided a crystalline magnetic semiconductor material having a composition corresponding to the general formula:



where

- w is in the range of 0 to 0.4;  
u is in the range of 0 to 0.1;  
 $x+z=4$ ;  
z is equal to or greater than 0 and equal to or less than 1;

$$u+z \leq 0;$$

A is at least one of the elements Eu<sup>(+2)</sup>, Sr and Ba;

D is different from A and is at least one of the elements Cu, Ag, Au, Li, K and Na, or at least one of the elements V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb and rare earth elements (including Lu, Y and Sc), or at least one of the elements B, Al, Ga, In, and Tl;

Z is at least one of the elements Cl, Br and I;

and

X is at least one of the elements S, Se and Te.

[Price 33p]

BEST AVAILABLE COPY

The value of  $u$  is preferably in the range 0.01 to 0.1. Alternatively,  $u$  may be 0 and  $W$  between 0.01 and 0.1.

5 The materials according to the invention have a hexagonal structure.

In particular, according to a further feature of the invention,  $X$  may represent  $S_x'$ ,  $Se_x''$ , where  $x' + x'' = 4$ , and the values of  $x'$  and  $x''$  are each greater than 0 and less than 4.

10 Preferred specific magnetic semiconductor materials according to the invention are copper or silver-doped europium-chromium-selenides, in which the europium is in the divalent state. In these, the europium may be present in amounts down to 40% ( $w=0.4$ ) of the stoichiometric quantity ( $w=0$ ).

Curie temperatures in the range of from 300 to 350°K have been observed with copper-doped and silver-doped europium-chromium selenides with a doping amount corresponding by weight to a value in the range of from  $u=0.01$  to  $u=0.1$ . The copper-doped europium-chromium selenide material can be prepared in various ways. In addition to the possibility of effecting the doping by means of implantation using copper sulphide or copper chloride as a Cu-carrier, a particularly advantageous method of preparation of the copper or silver-doped europium-chromium selenide is represented by the following equation:



35 The preparation of the undoped substance is described in detail in Zeitschrift f. angew. Phys., Vol. 32, pp. 80—83, particularly in the left-hand column of page 81. The doping substances are introduced as the pure elements, together with the europium selenide and the chromium chloride, in a subsequently sealed quartz tube.

The invention is based on the following considerations.

45 It was previously known that the Curie temperature values of cadmium-chromium-sulpho-, cadmium-chromium-seleno- and cadmium - chromium - halogeno - chalcogeno-spinels could be increased up to 450°K by substitution of the divalent cadmium by copper. However, materials doped in this manner were devoid of semiconductor properties, although the cadmium-containing starting material was a semiconductor. It would, therefore, have been easy to assume that in chalcogenide of the aforementioned type the doping, which raises the Curie temperature to higher values, would always lead to a loss of the semiconductor properties. However, it has surprisingly been found that, in substances 55 corresponding to the general formula  $ACr_2$ -chalcogenide, in which  $A$  has the meaning given above, and which have a hexagonal structure, the Curie temperature value can be

increased by doping or substitution, without loss of the semiconductor properties.

65 The reason for this may be attributed to the fact that the hexagonal structure is a defect structure in which the intended doping or substituent substance can be implanted as an impurity spot. It appears from the research leading to the present invention, that the raising of the Curie temperature results from various effects, e.g. due to the implantation of electric or magnetic impurity spots in cation or anion locations, in which process an additional indirect exchange interaction, induced by charge-carriers, is achieved. According to the invention, this can be specifically achieved, for example, by doping with trivalent cations and/or with monovalent anions in order to introduce electrical impurity spots which act as donors. The cations for this purpose are Al, B, Ga, In and Tl, while the anions are Cl, Br and I. Another useful way of proceeding in this respect is doping with monovalent cations to introduce electric impurity spots acting as acceptors, for which the elements are Cu, Ag, Au, Li, K and Na. According to a third procedure, this result can also be achieved by doping or substitution with trivalent ions of the rare earths, including lutecium, yttrium and scandium, or with other transition elements, for example, with divalent elements of the groups IIb and IVa of the periodic system. This third way of proceeding mode leads to the introduction of electrical or neutral impurity spots and of electrical or neutral magnetic substituents into the basic material. The elements employed for this purpose are V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Sn and Pb.

According to a further feature of the invention, the Curie temperature of a material according to the invention, which has already been increased by doping or substitution, can also be reduced to a lower value. In particular, since by means of the above-described doping or substitution, a substantial increase of the Curie temperature is produced and since the provision of a specific predetermined value of the Curie temperature can not be achieved directly in all instances, it is desirable to find ways of reducing the Curie temperature from an excessively high value to a relatively lower value. In some applications of magnetic semiconductor materials, e.g. in components in which a controlled overriding of the Curie temperature during operation of the component in question is desirable, it is necessary to give the Curie temperature a predetermined value, e.g. in the range slightly above room temperature. According to this further feature of the invention, a lowering of the Curie temperature can be achieved by varying the volume of the unit cell and the concomitant variation of the direct and indirect (superexchange) inter-

action, in particular by substitution of cations and/or anions. For this purpose the anion of the material may be substituted by a mixture of two or more of the divalent elements sulphur, selenium and tellurium. This substitution changes the unit cell volume. Substitution by a mixture of sulphur and selenium is particularly suitable.

# WHAT WE CLAIM IS:—

- 10 1. A crystalline magnetic semiconductor material having a composition corresponding to the general formula:



where

- 15 w is in the range of 0 to 0.4;  
u is in the range of 0 to 0.1;  
x+z=4;  
z is equal to or greater than 0 and equal to or less than 1;
- 20 u+z<0;
- 20 A is at least one of the elements Eu<sup>++</sup>, Sr and Ba;
- 25 D is different from A and is at least one of the elements Cu, Ag, Au, Li, K and Na, or at least one of the elements V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb and rare earth elements (including Lu, Y and Sc), or at least one of the elements B, Al, Ga, In, and Tl;
- 30 Z is at least one of the elements Cl, Br and I;

and

X is at least one of the elements S, Se and Te.

2. A material as claimed in Claim 1 wherein 35 u is in the range of 0.01 to 0.1.
3. A material as claimed in Claim 1 wherein u is 0 and W is between 0.01 and 0.1.
4. A material as claimed in any one of Claims 1 to 3 wherein z is 0. 40
5. A material as claimed in Claim 4 wherein X is S<sub>x'</sub>Se<sub>x''</sub>, where x'+x''=4 and each of x' and x'' is greater than 0 and less than 4.
6. A material as claimed in any one of Claims 1 to 4, wherein X is selenium. 45
7. A material as claimed in any one of the preceding claims wherein A is divalent europium.
8. A material as claimed in any one of the preceding claims wherein D is copper. 50
9. A material as claimed in any one of Claims 1 to 7 wherein D is silver.
10. A crystalline magnetic semiconductor material as claimed in Claim 1 substantially 55 as hereinbefore described.

For the Applicants,  
G. F. REDFERN & CO.,  
St. Martin's House,  
177 Preston Road,  
Brighton BN1 6BE,  
Sussex,  
and  
Southampton House,  
317 High Holborn,  
London WC1V 7NG.

Printed for Her Majesty's Stationary Office, by the Courier Press, Leamington Spa, 1976.  
Published by The Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY, from which copies may be obtained.